

**STONE SURFACE MODIFIER AND MODIFYING METHOD**

**Patent number:** JP2000264757  
**Publication date:** 2000-09-26  
**Inventor:** YAMAGUCHI FUMIHIKO; HONDA YOSHITAKA; ISHIKAWA  
MASAHIKO  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD  
**Classification:**  
- **International:** C04B41/47; C09D5/16; C09K3/00  
- **European:** C04B24/00F; C04B41/46P  
**Application number:** JP19990077677 19990323  
**Priority number(s):** JP19990077677 19990323

**Report a data error here**

**Abstract of JP2000264757**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a stone with an antifouling coating film having sufficient adhesive power and good weather resistance by using a surface modifier containing a phosphoric ester compound having a perfluoroalkyl group as an effective component. **SOLUTION:** The phosphoric ester compound is represented by formula I [where Rf is a monovalent group having a 1-18C linear or branched perfluoroalkyl group; (m) is 1-3; and R is H or a 1-18C alkyl group] or formula II [where Rf and (m) have the same meanings as Rf and (m) in the formula I; and X is an alkali metal or an ammonium group which may be substituted by a hydroxyalkyl group] and it is, e.g. a compound of formula III or IV. The surface modifier may contain both compounds of the formulae I and II and is preferably used in the form of a solution having 0.1-20 wt.% concentration. A transparent film is formed on the surface of a stone only by spreading the surface modifier and evaporating the solvent. The stone may be granite, marble, sandstone or serpentine.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-264757

(P2000-264757A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 4 B 41/47		C 0 4 B 41/47	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/16		C 0 9 D 5/16	
C 0 9 K 3/00	1 1 2	C 0 9 K 3/00	1 1 2 E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-77677

(22) 出願日 平成11年3月23日 (1999.3.23)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 山口 史彦

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 本多 良隆

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石材の表面改質剤及び改質方法

(57) 【要約】

【課題】 石材の表面改質、特に石材表面の防汚性を向上させる。

【解決手段】 式(1)または式(2)：

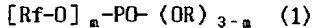
$[Rf-O]_n-PO-(OR)_{3-m}$  (1)

$[Rf-O]_n-PO-(OX)_{3-m}$  (2)

[式中、Rfは炭素数1～18の直鎖または分岐のパーフルオロアルキル基をもつ一価の基であり、mは1～3の整数を表す。Rは、Hまたは炭素数1～18の直鎖状または分岐を持ったアルキル基を表す。Xは、アルカリ金属または(ヒドロキシ)アルキル基で置換されていることもあるアンモニウム基を表す。]で示される化合物を有効成分とする石材の表面改質剤。

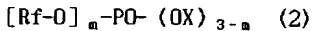
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 式(1)：



〔式中、Rfは炭素数1～18の直鎖または分岐のパーフルオロアルキル基をもつ一価の基であり、mは1～3の整数を表す。Rは、Hまたは炭素数1～18の直鎖状または分岐を持ったアルキル基を表す。〕で示される化合物、または

## 式(2)：



〔式中、Rfは炭素数1～18の直鎖または分岐のパーフルオロアルキル基をもつ一価の基であり、mは1～3の整数を表す。Xは、アルカリ金属または(ヒドロキシ)アルキル基で置換されていることもあるアンモニウム基を表す。〕で示される化合物を有効成分とする石材の表面改質剤。

【請求項2】 請求項1に記載の表面改質剤を、石材表面に塗布する石材の改質方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は石材の表面改質、特に石材表面の防汚性を向上させる方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】大理石、御影石等の石材、煉瓦、セメント等の材料の表面を処理し、撥水、撥油性をもたせる、防汚性をもたせるというニーズが存在する。特に、近年、路上や壁面や公園の遊戯具等へ、スプレーやマジックで落書きがなされたりしており、これがなかなか消去できずに社会問題化しているというような事象が発生している。

【0003】一般に、撥水、撥油性を付与する化合物としては、パーフルオロアルキル基（以下Rf基と称する）を持った化合物が良く知られている。Rf基は低表面エネルギーであるので、これを持つ化合物で基材表面を処理してやると、基材表面に撥水撥油性を付与することが可能である。

【0004】これらRf基を持った化合物で石材等の材料の表面を処理し、撥水、撥油性をもたせる、防汚性をもたせることが、検討されている。例えば、特開昭57-23662号公報では、Rf基を持ったアクリレートをコンクリートや石に塗布して保護皮膜を形成することが記載されているし、特開平4-331785号公報では、Rf基を持ったシランカップリング剤で石材を処理するという記述がある。また、特開昭61-118487号公報では、Rf基を持ったスルホン酸で石材を処理することが提案されている。しかし、これらの処理では基材に対する接着力が充分でなかったり、耐候性に問題があったりして、必ずしも満足なものではなかった。

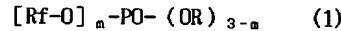
## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、充分

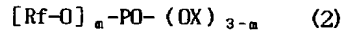
な接着力および良好な耐候性を有する防汚性皮膜を有する石材を得ることにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、式(1)：

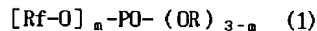


〔式中、Rfは炭素数1～18の直鎖または分岐のパーフルオロアルキル基をもつ一価の基であり、mは1～3の整数を表す。Rは、Hまたは炭素数1～18の直鎖状または分岐を持ったアルキル基を表す。〕で示される化合物、または式(2)：



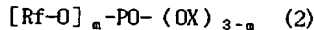
〔式中、Rfは炭素数1～18の直鎖または分岐のパーフルオロアルキル基をもつ一価の基であり、mは1～3の整数を表す。Xはアルカリ金属または(ヒドロキシ)アルキル基で置換されていることもあるアンモニウム基を表す。〕を、有効成分とした表面改質剤を、石材上に処理することにより達成される。

## 【0007】本発明は、式(1)：



〔式中、Rfは炭素数1～18の直鎖または分岐のパーフルオロアルキル基をもつ一価の基であり、mは1～3の整数を表す。Rは、Hまたは炭素数1～18の直鎖状または分岐を持ったアルキル基を表す。〕で示される化合物、または

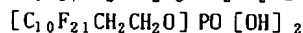
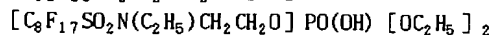
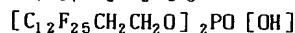
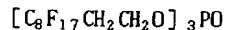
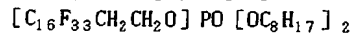
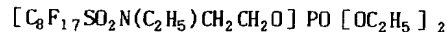
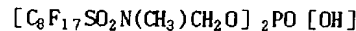
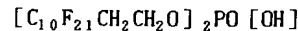
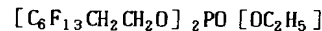
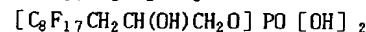
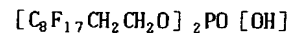
## 式(2)：



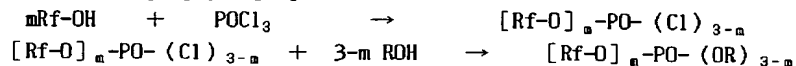
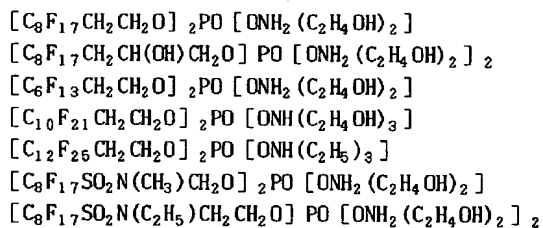
〔式中、Rfは炭素数1～18の直鎖または分岐のパーフルオロアルキル基をもつ一価の基であり、mは1～3の整数を表す。Xは、アルカリ金属または(ヒドロキシ)アルキル基で置換されていることもあるアンモニウム基を表す。〕で示される化合物を有効成分とする石材の表面改質剤に関する。

【0008】化合物(1)および(2)において、mは、1または2であってよい。化合物(2)のX基における(ヒドロキシ)アルキル基は炭素数1～6であってよい。

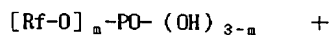
【0009】化合物(1)としては、以下のようなもの（あるいはこれらの混合物）が示される。



$[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}]_2\text{PO}[\text{OC}_3\text{H}_7]$   
 【0010】また、化合物(2)は以下のもの(あるいはその混合物)が示される。

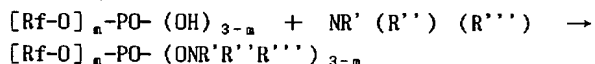


【ここで、RfはHまたは炭素数1~18の直鎖状または分岐を持ったアルキル基を表わす。】という反応で合成できる。



【ここで、Xは、アルカリ金属である。】

あるいは、



【ここでR', R'', R'''は、水素または(ヒドロキシ)アルキル基を表す。】

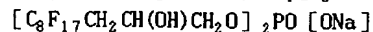
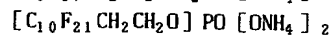
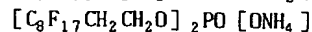
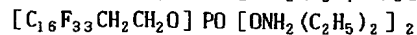
これらの化合物の実際の合成に関しては、例えば、特開昭64-6196号公報等に具体的な合成方法が記述されている。

【0013】表面改質剤は、化合物(1)および化合物(2)のどちらか一方だけを含有しても、両方を含有してもよい。上記の構造式で表される化合物(1)および化合物(2)は、溶液の形で、一般に0.1~20重量%、好ましくは、0.5~10重量%の濃度で使用する事が好ましい。その際、使用する溶剤は単独または混合でもよく、水や汎用の有機溶剤から選択できるが、環境問題や作業者への安全という観点からは水を使用することが望ましい。

【0014】表面処理される石材としては、御影石、大理石、砂岩、蛇紋岩などが挙げられる。石材の表面は、滑らかであっても、凹凸があってもよい。

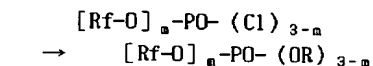
【0015】上記表面改質剤は、石材表面に単に塗り広げ溶剤を蒸発させるだけで均一な透明膜を石材表面に形成できる。透明膜の厚さは、例えば0.01~10 $\mu\text{m}$ であってよい。塗布方法としては、刷毛塗り、スプレーまたはウェス等に染み込ませて塗布を行う等、いかなる方法でも良く、必要に応じて過剰分を拭き取ればよい。

【0016】以下に、本発明の実施例を記述するが、こ

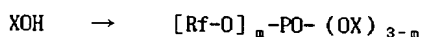


などである。

【0011】上記の化合物のうち、化合物(1)は、例えば、Rf基を持ったアルコールと $\text{POCl}_3$ を反応させた後、水洗することにより合成できる。すなわち、



【0012】また、上記の化合物のうち、化合物(2)は、例えば、以下のような反応で合成できる。



これは本発明の一具体例に過ぎず、本発明はそれに限定されない。

#### 【実施例】実施例1および比較例1

$[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{PO}[\text{ONH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]$ の1重量%の水溶液を作成した。御影石(中国産;縦15cm×横25cm×高さ1cm)の半分のみ、この水溶液を刷毛塗りで処理をし、一日室温で放置した。次に黒色油性マジック((株)サクラクレパス製 サクラペンタッチ)で処理面、及び未処理面に、長さ1cmの直線を引いた。1分経過後に、キムワイプ(Kimberly-Clark製)で表面を擦ったところ、処理面は油性ペンを完全に拭き取ることが可能であったのに対し、未処理面は拭き取ることができなかった。

#### 【0017】実施例2および比較例2

$[\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}]_2\text{PO}[\text{ONH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]$ の2重量%の水溶液を作成した。大理石(四国産;縦15cm×横25cm×高さ1cm)の半分のみ、この水溶液を刷毛塗りで処理をし、一日室温で放置した。次に黒色油性マジック((株)サクラクレパス製 サクラペンタッチ)で処理面、及び未処理面に、長さ1cmの直線を引いた。5分経過後に、キムワイプ(Kimberly-Clark製)で表面を擦ったところ、処理面は油性ペンを完全に拭き取ることが可能であったのに対し、未処理面は拭き取ることができなかった。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明の表面改質剤を処理することによって、石材は防汚性を有することができる。

(4) 000-264757 (P2000-1 毅

フロントページの続き

(72)発明者 石川 雅彦  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4J038 AA011 JC25 NA03 NA05  
NA12 PB05 PC04